

JP-B-2727505

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

(57) [Claim(s)]

1. $\{R'a(CeLa1-b)1-a\}x(Fe1-zCoz)100-x-y-wByMw$ (However, except for Ce and La, the rare earth elements which include Y at least one sort of R')
 $5.5 \leq x \leq 20$, $2 \leq y \leq 15$, $0 \leq z \leq 0.7$, $0 \leq w \leq 10$, $0.80 \leq a \leq 1.00$, $0 \leq b \leq 1$, and M have at least one sort of presentations of Nb, Mo, Hf, Ta, and W. The permanent magnet it is manufactured by annealing of high-speed quenching and after that, and consists of a mixed phase of a microcrystal phase or a microcrystal phase, and an amorphous phase, and whose at least 50% or more of a microcrystal phase is the magnitude of less than 0.01-3 micrometers within the limits.
2. Permanent magnet of application for patent which is ribbon gestalt given in the 1st term of range.
3. Permanent magnet which carried out powder compacting of said presentation, process, and powder of organization in permanent magnet of application for patent given in the 1st term of range.
4. Permanent magnet which carried out after [grinding] powder compacting of said presentation, process, and ribbon of organization in permanent magnet of application for patent given in the 1st term of range.
5. Anisotropy permanent magnet which comes to carry out plastic working of said presentation, process, and powder of organization by warm working in permanent magnet of application for patent given in the 1st term of range.
6. Permanent magnet given in any 1 term from the 1st term of range of application for patent in which 95% or more magnetization is possible in low magnetic field of about 20 kOe(s) to the 5th term.
A permanent magnet given in any 1 term from the 1st term of the range of the application for patent which is $7.20 \leq x \leq 12$ to the 6th term.
A permanent magnet given in any 1 term from the 1st term of the range of

- the application for patent which is $8.5.5 < x < 12$ to the 6th term.
- The permanent magnet of the application for patent which is $9.5.5 < x < 10$ given in the 8th term of the range.
10. A permanent magnet given in the 9th term of the range of the application for patent whose x is $6 \leq x < 10$.
11. Permanent magnet given in any 1 term from the 1st term of the range of the application for patent whose y (content of B) is $4 \leq y \leq 12$ and whose w (content which is M) is $2 \leq w \leq 10$ to the 10th term.
12. A permanent magnet given in any 1 term from the 1st term of the range of the application for patent whose coercive force (iHc) is 7 or more kOes to the 11th term.
13. The permanent magnet of an application for patent given in the 9th term of the range with which it is magnets other than a bond magnet, and maximum energy product (BH) max exceeds 8MGOe(s).
14. $\{R'a(CeLa1-b)1-a\} x (Fe1-zCoz)100-x-y-wByMw$ (However, except for Ce and La, the rare earth elements which include Y at least one sort of R') $5.5 \leq x \leq 20$, $2 \leq y < 15$, $0 \leq z \leq 0.7$, $0 < w \leq 10$, $0.80 \leq a \leq 1.00$, $0 \leq b \leq 1$, and M have at least one sort of presentations of Nb, Mo, Hf, Ta, and W. The permanent magnet which was manufactured by annealing of high-speed quenching and after that, consisted of a mixed phase of a microcrystal phase or a microcrystal phase, and an amorphous phase, and used as the bond magnet the powder whose at least 50% or more of a microcrystal phase is the magnitude of less than 0.01-3 micrometers within the limits.
15. $\{R'a(CeLa1-b)1-a\} x (Fe1-zCoz)100-x-y-wByMw$ (However, except for Ce and La, the rare earth elements which include Y at least one sort of R') $5.5 \leq x \leq 20$, $2 \leq y < 15$, $0 \leq z \leq 0.7$, $0 < w \leq 10$, $0.80 \leq a \leq 1.00$, $0 \leq b \leq 1$, and M have at least one sort of presentations of Nb, Mo, Hf, Ta, and W. The manufacture approach of the permanent magnet which anneals an alloy molten metal after high-speed quenching in a 300-900-degree C temperature requirement so that at least 50% or more of the microcrystal phase in the mixed phase of a microcrystal phase or a microcrystal phase, and an amorphous phase may become the magnitude of less than 0.01-3 micrometers within the limits.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[Industrial Application]

This invention obtains the homogeneous and stable magnet engine performance by considering as the magnet which has the magnet property which was excellent by carrying out the rapid solidification of the alloy molten metal of a Fe-R-B system (R is the same the following which is the rare earth elements containing Y), and a Fe-Co-R-B system about the aperiodic compass used for various electrical machinery and apparatus etc. especially the quenching magnet of the alloy system containing rare earth elements, and its process, and annealing the magnet after rapid solidification under specific conditions further. In addition, in this specification, at least one sort and R' show at least one sort in the rare earth elements which include Y except for Ce and La as a claim among the rare earth elements in which R includes Y.

[Description of the Prior Art]

Although the thing of 32MGOe is mass-produced as an energy product with the Sm-Co system magnet by powder-metallurgy processing as a rare earth magnet which has high performance, Sm and Co have the fault that a raw material price is high. Rare earth elements with a small atomic weight, for example, a cerium and a praseodymium, and neodymium are in abundance rather than samarium in rare earth, and a price is cheap. Moreover, Fe is cheap.

Then, a Nd-Fe-B system magnet is developed in recent years, and what a sintered magnet depends on a high-speed quenching method by JP, 60-9852, A again is described by JP, 59-46008, A.

Although the powder metallurgy process of the conventional Sm-Co system is applicable, since it had the process which impalpable-powder-izes the Nd-Fe system alloy ingot which is easy to oxidize to about 2-10 micrometers with the magnet by the sintering process, handling carried out in difficulty and was, and since a thing or a powder metallurgy process had many routing counters (a dissolution -> casting -> ingot coarse-grinding -> pulverizing -> press -> sintering -> magnet), it had the field in which the description of using a cheap raw material cannot

be employed efficiently.

On the other hand, with the magnet by the high-speed quenching method, a process is simplified (dissolution → high-speed quenching → coarse grinding → cold pressing (press between **) → magnet), and there is an advantage of not needing an impalpable powder chemically-modified degree. However, in order to make the magnet by the high-speed quenching method with an industrial ingredient, much more raise in coercive force, the formation of a high energy product, low-cost-izing, amelioration of a magnetization property, etc. were desired.

Coercive force is sharp to temperature in many properties of a rare earth-iron-boron permanent magnet, and the temperature coefficient of the coercive force (iH_c) of a rare earth-iron-boron permanent magnet ingredient had the trouble that it was high 4 or more times in $0.6 - 0.7\%/[^\circ\text{C}]$ and $]$, to the temperature coefficient of the coercive force (iH_c) of a rare earth cobalt permanent magnet being $0.15\%/^\circ\text{C}$. Therefore, the rare earth-iron-boron permanent magnet ingredient had large risk of demagnetizing in connection with a temperature rise, and it was obliged to the limited design on a magnetic circuit. Furthermore, as a permanent magnet for components in the engine room of the automobile used in a tropical area, for example, it was unusable. It is known conventionally that a rare earth-iron-boron permanent magnet ingredient has a practical problem in the place where the temperature coefficient of coercive force is large, and an appearance of a magnet with the large absolute value of coercive force was desired (1986 a Nikkei new material, 4 -28 (No.9) the 80th page).

What the presentation of JP, 60-9852, A which proposes making a R-B-Fe alloy possess high coercive force iH_c and a high energy product with a melt quenching method becomes from Remainder Fe $R(\text{Nd, Pr}) = 10\%$ or more of rare earth elements and $B = 0.5$ to 10% is indicated by the claim. The magnet property which was conventionally excellent in the R-B-Fe alloy is explained to be what is depended on a $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -phase compound. The presentation near [therefore,], i.e., $R = 12 - 17\%$, where many proposals (JP, 59-89401, A, 60-144906, 61-579749, 57-141901, 61 No. -73861 official report) for a sintering process and a high-speed quenching method to improve a magnet property correspond to this compound It is based on the experiment of the alloy of $B = 5 - 8\%$ of range. Since rare earth elements are expensive, to reduce the content is desired, but if there is a problem that coercive force iH_c will deteriorate rapidly if the content of rare earth elements becomes less than 12% and it becomes $R = 10\%$ in JP, 60-9852, A, it is shown that iH_c is set to 6 or less kOes. That is, although there was a fact that coercive force iH_c deteriorates

when the content of rare earth elements became less than 12% in the R-B-Fe system alloy, the method of designing a presentation and an organization so that degradation of coercive force H_c may be prevented in this presentation range was not learned conventionally.

In a sintering process and a high-speed quenching method, although the $Nd_2Fe_{14}B$ compound is used fundamentally, as shown in the 55th volume of application physics, and the No. 2 (1986) page 121, the above-mentioned magnet is a magnet of the type with which not only the difference in a mere process but both magnets completely differed from a viewpoint of an alloy organization and coercive force developmental mechanics. That is, if the diameter of crystal grain is about 10 micrometers and a sintered magnet is said with the conventional Sm-Co system magnet, it will be a new chestnut ESHON mold like the $SmCo_5$ mold magnet with which the karyogenesis of a reverse magnetic domain determines coercive force, and, on the other hand, a high-speed quenching magnet will be a pinning mold magnet like the Sm_2Co_{17} mold magnet as which pinning of a magnetic domain wall determines coercive force by the very detailed organization where the amorphous phase enclosed the 0.01-1-micrometer very fine particle. So, it needed to inquire in consideration of coercive force developmental mechanics differing enough as a view of approach to both the magnets for the improvement in a property.

[Means for Solving the Problem]

As a result of examining that this invention adds various elements to a Fe(Co)-R-B system with a balanced phase comparatively easily paying attention to a non-balancing phase to a producible high-speed quenching method, it finds out that the aperiodic compass which showed high H_cJ and a high energy product even if R content was the presentation field of under 12 atom % and was isotropy, and was suitable for practical use with addition of Nb etc. can be offered. This invention is obtained by annealing of a high-speed quenching method and after that, and cannot be realized in a sintering process. Moreover, also more than in 12%R, the coercive force by the high-speed quenching method is improved.

Furthermore, this invention offers a magnet alloy with good magnetization property and corrosion resistance by high-speed-quenching and annealing using alloying elements, such as Nb, Mo, Hf, Ta, and W. Moreover, this invention offers the approach for obtaining the engine performance of that magnet to stability further.

That is, this invention is $x(CeLa_{1-b}) \cdot (Fe_{1-z}Co_z)_{100-x-y-w}ByMw$ (However, except for Ce and La, the rare earth elements which include Y at least one sort of R') $5.5 \leq x \leq 20$, $2 \leq y \leq 15$, $0 \leq z \leq 0.7$, $0 \leq w \leq 10$, $0.80 \leq a \leq 1.00$, $0 \leq b \leq 1$, and M have at least one sort of presentations of

Nb, Mo, Hf, Ta, and W. It is manufactured by annealing of high-speed quenching and after that. It consists of a mixed phase of a microcrystal phase or a microcrystal phase, and an amorphous phase, and is the permanent magnet whose at least 50% or more of a microcrystal phase is the magnitude of less than 0.01-3 micrometers within the limits.

In addition, although the purport which uses Zr as M is indicated by JP,60-9852,A, when Zr is alloying and it fuses, it tends to evaporate and presentation control is difficult [the melting point is as low as 1852 degrees C, and] for it. On the other hand, the melting point of Nb, Mo, Hf, Ta, and W is as high as 2467 degrees C, 2617 degrees C, 2227 degrees C, 2977 degrees C, and 3380 degrees C respectively, and they do not have the above problems.

The magnet of this invention carries out cooling coagulation of the alloy molten metal of the system which consists of Fe-R-B and Fe-Co-R-B of the aforementioned presentation with the so-called melt quenching method at high speed. Although this melt quenching method is an approach of injecting a molten metal from a nozzle, carrying out rapid solidification at high speed, and obtaining a ribbon-like ingredient and a disc method, the single rolling method (the piece rolling method), the congruence rolling method, etc. are shown in the front face of the metal body of revolution cooled by water cooling etc., in this invention, the piece rolling method, i.e., the method of injecting a molten metal on one peripheral surface of a roll kneader, is the most suitable. When obtaining the magnet of this invention by the piece rolling method, as for the peripheral velocity of a water-cooled roll kneader, it is desirable to consider as within the limits of 2 m/sec - 100 m/sec. The reason is that coercive force iH_c becomes low also in any in the case of exceeding 100 m/sec when roll peripheral velocity is less than 2 m/sec. In order to obtain high coercive force and a high energy product, it is desirable to make roll peripheral velocity into 5 - 30 m/sec. Thus, by carrying out the rapid solidification of the alloy molten metal of said presentation by the piece rolling method in the roll peripheral velocity 2 - 100 m/sec, coercive force iH_c is acquired [3000 - 200000e and Magnetization sigma] for the magnet of 80 - 150 emu/gr. Thus, if direct rapid solidification is carried out from a molten metal, the organization of an amorphous substance or a very detailed crystalline substance will be obtained, and the magnet in which the magnet property was excellent as mentioned above as a result will be obtained.

Although the organization after quenching changes with quenching conditions, and it consists of amorphous, a microcrystal, or its mixed organization, the microcrystal or the organization which becomes

amorphous from a microcrystal, and size can be controlled further, and a higher high property is acquired by annealing. As a microcrystal phase, when at least 50 less than 0.01-3-micrometer% or more is the magnitude of less than 0.01-1 micrometer within the limits preferably, a high property is acquired. A quantity property is acquired when consisting of an organization which does not contain an amorphous phase.

The magnet by which rapid solidification was carried out is annealed in an inert atmosphere or a vacuum with a melt quenching method in a 300-900-degree C temperature requirement for 0.001 to 50 hours. By performing such annealing heat treatment, the property which many properties become less sensitive and was stabilized is easily acquired by quenching conditions with the quenching magnet of the target component by this invention. When there is no annealing temperature and, as for the effectiveness of annealing, it exceeds 900 degrees C at less than 300 degrees C here, coercive force iH_c declines rapidly. Moreover, even if the effectiveness of annealing does not have annealing time amount in less than 0.001 hours and it exceeds 50 hours, more than it, a property's does not improve but only becomes disadvantageous economically. Therefore, annealing conditions were specified as mentioned above. Moreover, a magnet property can be raised by performing processing among a magnetic field during the above-mentioned annealing. The magnet of the shape of an acquired ribbon can be preferably ground in particle size of 30-500 micrometers, and can be made with the bulk object magnet of high density by pressing between cold pressing or **. After it annealing-processes and the permanent magnet furthermore applied to this invention grinds further the ribbon or powder obtained, the powder joining-together method, i.e., the melt quenching method, other than a melt quenching method, it can join together by resin etc. and it can be used as a BONDIDDO magnet.

The magnet of the shape of a ribbon acquired by the conventional high-speed quenching method or the magnet which made it with the bulk object after grinding, and the BONDIDDO magnet are known as shown in JP, 59-211549, A. However, a magnet in which the magnetization magnetic field which also attains to 40 or more-kOe 110kOe(s) in order to make it magnetize to saturation magnetization as shown in J.A.P60 (10) vol15 (1986) 3685 page is required for the conventional magnet, and saturation magnetization is possible at 15-20kOe which is the usual electromagnet was desired. It has the advantage that the magnet alloy which made Nb in this invention etc. contain can sufficiently be magnetized by 15-20kOe, therefore the property after magnetization by 15-20kOe is improved sharply.

in addition -- on the other hand, with the conventional magnet, for example, Fe-13.5Nd-5B, unless it becomes 25 - 30kOe extent, sufficient magnetization cannot be performed.

Moreover, this magnet of the shape of a ribbon acquired by the melt quenching method is used for plastic working etc., direct or after grinding, and the improvement in one about 2 to 3 times the magnet property of this is found high density and by anisotropy-izing.

The microcrystal phase explained about annealing is obtained, and it is necessary to choose the temperature and the time amount conditions at the time of this plastic working so that coarse-grain-ization may be barred. About this point, the alloying elements M in this invention, such as Nb, control crystal growth, and since coercive force is not degraded and high coercive force is acquired also by the elevated temperature and long duration, they have the advantage of improving the plastic-working conditions between **.

A plastic-working method is performed by a hotpress, extrusion, rolling, a swage, casting, etc. The conditions of a hotpress have 550-1100 degrees C and desirable 200-2500kg/cm². A property top has a hotpress and desirable extrusion. a hotpress -- a primary press -- although it is good, if a secondary [further] press is performed, a good magnet property will be acquired.

Moreover, in the case of extrusion molding, 550-1100 degrees C and 400-12000kg/cm² are desirable.

The magnet anisotropy-ized still in this way is also used as a PONDIDDO magnet.

Next, if the reason for component limitation in this invention is explained, there is an inclination for coercive force iH_c to decline [the value of the amount x of rare earth elements] less than by 5.5, and the value of magnetization will become small if the value of x exceeds 20. Moreover, since the maximum energy product fell when the sum total of compound addition of Ce and La was added exceeding 20%, it was referred to as $0.80 \leq a \leq 1.00$. Moreover, it is better to press it down to 20% or less of x, since Sm metal also reduces an anisotropy-ized constant. The value of the amount y of B has small coercive force iH_c at less than two, and Br falls or more by 15. Although the magnetic engine performance improves in permuting Fe by Co and curie temperature is also improved, if the amount z of permutations exceeds 0.7, the fall of coercive force will be imitated, and it is **.

If the amount w of at least one sort of M elements of Nb, Mo, Hf, Ta, and W exceeds 10, a rapid reduction of magnetization will be imitated, and it is **. Moreover, in order to raise corrosion resistance, one or

more is [0.5 or more] more preferably good [for the increment in iH_c , 0.1 or more w is desirable, and]. When two or more sort compound addition of the M element is carried out, the improvement effectiveness in coercive force iH_c is larger than the case of independent addition. In addition, the addition upper limit in compound addition is 10%. Even if it permutes 50% or less of B by Si, C, Ga, aluminum, P, N, Ce, S, etc., it has the same effectiveness as a B independent.

Less than two to 15 range and z do not need to include the range of 0-0.7, and w does not need to include 0, but y needs to be taken as the range of -10. in addition -- as the desirable field for acquiring high coercive force -- x -- 12-20 -- desirable -- 12-15 y -- two to less than 15 -- more -- desirable -- 4-12 -- the range of zero to 0.6 and w of 4-10 z is 2-10 still more preferably more preferably than 0.1-10 more preferably than 0-0.7.

Moreover, the desirable field of x for obtaining a high energy product with isotropy is more desirable than less than 12, in 4-12, and a pan, the range of 4-10 and z do not contain zero to 0.6, and w does not contain 0 preferably [it is more desirable than two to less than 15, and], more preferably than 0-0.7, but the range of less than 10 and y is 2-10 more preferably than -10.

moreover, a desirable field for a magnetization property to obtain a high energy product well with isotropy -- x -- 6-12 -- desirable -- six to less than 10, and y -- two to less than 15 -- desirable -- 4-12 -- further -- desirable -- the range of 4-10, and z -- zero to 0.7 -- the range of zero to 0.6 and w is 2-10 excluding 0 more preferably than -10 more preferably.

in order [moreover,] to obtain a high energy product by the anisotropy -- a desirable field -- x -- 6-12 -- desirable -- six to less than 10, and y -- two to less than 15 -- desirable -- 4-12 -- still more preferably, 4-10 z do not contain zero to 0.6, and w does not contain 0 more preferably than 0-0.7, but it is the range of 2-10 more preferably than -10.

[Function]

An operation of M addition is shown in Fig. 1 . Maximum energy product (BH) max obtained by hot pressing as shown in the coercive force iH_c and the example 2 of a ribbon thin band which were acquired by the approach as shown in an example 1 is shown in drawing.

Moreover, as a presentation, A:R-8B-remainder iron (example of a comparison) and B:R-8B-(3-6) Nb-remainder iron (this invention), however R show the example of Nd.

As this drawing shows, it turns out that addition of M contributes to

high coercive force-ization especially above about 10 atoms %Nd, and it contributes to improvement in maximum energy product (BH) max under by especially about 10 atoms %Nd in which low-cost-izing is possible again. Moreover, the contribution of M to the improvement in coercive force is also large. Such an inclination shows the almost same inclination, also when other alloying elements are used.

Especially as a cause of the above raise in coercive force, the detailed organization where R content made the main phase not the coercive force device that uses a stable tetragonal R2Fe14B compound which is looked at by the conventional R-Fe-B magnet when it is under 10 atom % below 12 atom % but the metastable R2Fe14 B phase to which M element dissolved to supersaturation with the high-speed quenching method becomes a cause. usually -- although M may dissolve at an elevated temperature to stability to about 2 at(s)% -- more than 2at% -- if a high-speed quenching method is not used in order to dissolve, it is impossible, and this which exists metastable is guessed also from the result of an X diffraction.

It turned out that the alloy which has the presentation which is 9Nd(s)-3.5Nb-8B-remainder iron is consisted of a magnetic X diffraction Fig. to ***** R2Fe14 B phase which performed aging treatment during after [high-speed quenching] 700-degree-C 10 minutes in a second in 10m /. From the X diffraction Fig. after [after creating the casting ingot of this presentation] 1150-degree-C 4-hour homogenization, the diffraction patterns of a quenching magnet differ clearly and the main phase consists of RFe7 phases.

So, although an alloying element M stabilizes R2Fe14 B phase also by low R presentations, this operation is acquired only in a high-speed quenching method, and it does not have such effectiveness at a sintered magnet.

if it expresses by $R_xM_wB_y(Fe, Co)_{1-x-y-w}$ -- $2 \leq w \leq 10$ and $5.5 \leq x < 12$ -- desirable -- $6 \leq x \leq 10$ and $4 \leq y < 12$ -- desirable -- $4 \leq y \leq 10$ -- the time -- the above-mentioned operation effect -- size -- it is . Moreover, an alloying element M generates the subphase committed as border facies for a pinning site, and can also consider the work to strengthen suddenly. Furthermore, a part of alpha-Fe and other phases can exist as subphases. Moreover, a part of alpha-Fe and other phases can exist as subphases. Although coercive force developmental mechanics is based on the conventional R2Fe14B type phase when R content is more than 12 atom % more than 10 atom % especially, it is thought that coercive force improves according to the effectiveness that M raises a crystal-anisotropy constant. Moreover, the magnet by this invention is a magnet

which the magnetization magnetic field was low, and ended, and was excellent in mass-production stability as stated previously.

Example 1 The alloy which has the presentation which becomes $Rx(Fe_{1-z}Co_z)_{100-x-y-w}ByMw$ was produced by the arc dissolution. Thin fasciation of the obtained alloy was carried out using the molten metal quenching method. Injection cooling of the molten metal alloy was carried out with argon gas pressure through the quartz nozzle in the roll surface rotated in a second in 10-80m /, and amorphous or the thin band which consists of the quality of a microcrystal was obtained.

Aging treatment was performed to this thin band among the argon gas ambient atmosphere in the 550-900-degree C temperature requirement. The acquired highest magnetic properties are shown in the 1st table.

Addition of the 1st M table shows that the high magnet of iHc and (BH) max is obtained.

第 1 表

	No.	組成 (原子百分率)	Br (KG)	iHc (KOe)	(BH)max (MGOe)
本發明	1	10.5Nd-5B-4Nb-bal Fe	8.5	16.0	14.5
本發明	2	10.5Nd-5B-2Nb-bal Fe	8.3	13.1	13.1
本發明	3	13Nd-6B-2Nb-bal Fe	8.1	18.5	13.4
本發明	4	10.5Nd-5B-4Nb-10Co-bal Fe	8.4	15.1	14.4
本發明	5	10.5Nd-5B-2Nb-10Co-bal Fe	8.3	12.8	13.0
本發明	6	13Nd-6B-2Nb-12Co-bal Fe	8.0	17.2	13.3
本發明	7	8Nd-2.5Pr-5B-4Nb-bal Fe	8.4	16.5	14.3
本發明	8	8Nd-2.5Pr-5.5B-4Nb-10Co-bal Fe	8.3	15.3	14.5
本發明	9	10.5Nd-5B-6Nb-bal Fe	8.2	17.0	13.5

	No.	組成 (原子百分率)	Br (KG)	iHc (KOe)	(BH) _{max} (MGOe)
本發明	10	10,5Nd-7B-3,5 Nb-7Co-bal Fe	8,3	14,0	13,7
本發明	11	11Nd-6B-2Nb-2 Ta-bal Fe	8,3	14,9	14,0
本發明	12	10,5Nd-6B-2Nb- 1Mo-bal Fe	8,5	16,4	14,3
本發明	13	9Nd-1,5Pr-6B- 2,5Nb-1W-bal Fe	8,5	14,7	14,1
本發明	14	10Nd-1Pr-6B-10 Co-2Nb-2Ta-bal Fe	8,4	14,8	13,9
比較例	15	10,5Nd-5B-bal Fe	8,4	4,1	7,5
比較例	16	13Nd-6B-bal Fe	8,0	12,0	12,1
比較例	17	10,5Nd-5B-10Co -bal Fe	8,2	3,7	7,0
比較例	18	13Nd-6B-10Co- bal Fe	8,1	11,5	11,8

Although 0.1-1mm rust was generated in the sample of No.15-18 when No 1-14 of the data of this invention and the magnet of example No.of comparison15-18 were left in the ambient atmosphere of 40 degrees C and 90% of temperature for 100 hours, there were no ***** private seal ** in the sample of this invention. This shows that addition of M is also improving corrosion resistance.

Example 2 The alloy which becomes $R_x(\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z)_{100-x-y-w}\text{ByMw}$ like an example 1 was created. The acquired highest magnetic properties are shown in the 2nd table.

第 2 表

	No.	組成 (原子百分率)	Br (KG)	iHc (KOe)	(BH) _{max} (MGOe)
本発明	1	10.5Nd-5B-2Mo- bal Fe	8.3	12.1	13.9
//	2	10.5Nd-5B-4Mo- bal Fe	7.9	12.6	13.0
//	3	13Nd-6B-2Mo- bal Fe	7.8	15.6	12.9
//	4	10.5Nd-5B-2Hf- bal Fe	8.3	12.8	13.1
//	5	10.5Nd-5B-4Hf- bal Fe	8.4	14.0	14.1
//	6	13Nd-6B-2Hf- bal Fe	8.0	16.5	13.4
//	7	10.5Nd-5B-2Ta- bal Fe	8.4	13.0	14.1
//	8	10.5Nd-5B-4Ta- bal Fe	8.1	14.1	13.5
//	9	13Nd-6B-2Ta- bal Fe	8.0	16.7	13.4

	No.	組成 (原子百分率)	Br (KG)	iHc (KOe)	(BH) _{max} (MGOe)
//	10	10.5Nd-5B-2W- bal Fe	8.3	12.2	13.8
//	11	10.5Nd-5B-4W- bal Fe	8.0	12.7	13.1
//	12	13Nd-6B-2W-bal Fe	7.9	15.7	12.8
//	13	8Nd-2.5Pr-5B-2 Mo-bal Fe	8.3	12.2	13.8
//	14	8Nd-2.5Pr-5B-2 Hf-bal Fe	8.2	12.9	13.0
//	15	8Nd-2.5Pr-5B-2 Ta-bal Fe	8.3	13.1	14.0
//	16	8Nd-2.5Pr-5B-2 W-bal Fe	8.2	12.3	13.9
//	17	10.5Nd-5B-2Mo- 7Co-bal Fe	8.3	12.0	13.8
//	18	10.5Nd-5B-4Mo- 10Co-bal Fe	7.9	12.5	13.1
//	19	13Nd-6B-2Mo-13 Co-bal Fe	7.9	15.5	12.8
//	20	10.5Nd-5B-2Hf- 7Co-bal Fe	8.4	12.7	13.2
//	21	10.5Nd-5B-4Hf- 10Co-bal Fe	8.4	14.0	14.0
//	22	13Nd-6B-2Hf-13 Co-bal Fe	8.0	16.4	13.3
//	23	10.5Nd-5B-2Ta- 7Co-bal Fe	8.4	13.1	14.0
//	24	10.5Nd-5B-4Ta- 10Co-bal Fe	8.2	13.9	13.3
//	25	13Nd-6B-2Ta-13 Co-bal Fe	8.0	16.8	13.4
//	26	10.5Nd-5B-2W-7 Co-bal Fe	8.3	12.4	13.7
//	27	10.5Nd-5B-4W- 10Co-bal Fe	8.0	12.8	13.0
//	28	13Nd-6B-2W-13 Co-bal Fe	8.0	15.8	12.9
//	29	8Nd-2.5Pr-5B-2 Mo-bal Fe	8.3	12.3	13.8
//	30	8Nd-2.5Pr-5B-2 Hf-bal Fe	8.2	12.8	12.9
//	31	8Nd-2.5Pr-5B-2 Ta-bal Fe	8.4	13.0	14.1
//	32	8Nd-2.5Pr-5B-2 W-bal Fe	8.2	12.2	13.8
比較例	33	10.5Nd-5B-bal Fe	8.4	4.1	7.5
//	34	13Nd-6B-bal Fe	8.0	10.5	11.9

	No.	組成 (原子百分率)	Br (KG)	iHc (KOe)	(BH) _{max} (MGOe)
//	35	10.5Nd-5B-10Co- bal Fe	8.2	3.7	7.0
//	36	13Nd-6B-10Co- bal Fe	8.0	10.4	11.8

The 2nd table shows that a high property is acquired from an additive-free alloy by the addition more than a kind of Mo, Hf, Ta, and W. Moreover, although 0.1-1mm ** occurred in the sample of the example of a comparison when the sample of this invention and the sample (No.33-36) of the example of a comparison were left in the ambient atmosphere of 40 degrees C and 90% of humidity for 100 hours, it seldom accepted to the sample of this invention. As for this, that the sample of this invention is good also shows corrosion resistance.

Example 3 The alloy which has a presentation as shown in the 3rd table blended the raw material so that it might be obtained, by high-frequency heating, these raw materials were dissolved, the molten metal was blown off from the quartz nozzle on the copper roll currently rotated by peripheral-speed 40 m/sec in argon atmosphere, and the ribbon with about 20 micrometers [in thickness] and a width of face of 5mm was obtained. Subsequently, the ribbon was ground to the particle with a particle size of about 50-200 micrometers. Processing by the hotpress first on about 700 degrees C, the welding pressure of 700kg/cm², and the conditions for 10 minutes was performed within argon atmosphere using sample No. 2, 7, 12-14, and the powder obtained by 18 and 19, and the middle Plastic solid with a dimension of 20x20x20mm was acquired.

Next, using this, with the free mold, the direction right-angled in the pressure direction performed plastic working by the second hotpress, and considered as the anisotropic magnet. Hotpress conditions performed 50 - 70% of processing for time amount 7 minutes, and 40 minutes by the second press working of sheet metal the welding pressure of 900kg/cm² and whose temperature were 720 degrees C (in the pressurization direction). About the magnet property of a ribbon and No. 2, 7, 12-14, and 18 and 19, the magnet property after the second press working of sheet metal is shown in the 4th table.

第 3 表

	No.	組成(原子百分率)
本発明	1	10.5Nd-5B-4Nb-bal Fe
本発明	2	13Nd-6B-3Nb-bal Fe
本発明	3	10.5Nd-5B-3Nb-10Co-bal Fe
本発明	4	8Nd-2.5Pr-5B-4Nb-bal Fe
本発明	5	10.5Nd-7B-3.5Nb-7Co-bal Fe
本発明	6	10.5Nd-5B-4Mo-bal Fe
本発明	7	12Nd-1Pr-6B-2Hf-bal Fe
本発明	8	10.5Nd-5B-4Ta-bal Fe
本発明	9	9Nd-1.5Pr-5B-3W-bal Fe
本発明	10	9Nd-2Pr-6B-10Co-2Nb-2Ta-bal Fe
本発明	11	9Nd-1Pr-1La-6B-10Co-3Mo-bal Fe
本発明	12	12Nd-0.5Ce-1.0Pr-6B-3Nb-Bal Fe
本発明	13	13.5Nd-0.5La-5.5B-2.5Nb-1Mo-Bal Fe
本発明	14	15Nd-2Pr-6B-3Nb-3Co-bal Fe

	No.	組成(原子百分率)
比較例	15	10.5Nd-6B-Bal Fe
比較例	16	13Nd-6B-bal Fe
比較例	17	10.5Nd-5B-10Co-bal Fe

	No.	組成(原子百分率)
比較例	18	14Nd-2Pr-6B-bal Fe
比較例	19	14Nd-5B-3Co-bal Fe

第 4 表

No.	リボン特性			2次H・P後(加圧7分)			2次H・P後(加圧40分)			
	iHc (KOe)	Br (KG)	(BH)max (MGOe)	iHc (KOe)	Br (KG)	(BH)max (MGOe)	iHc (KOe)	Br (KG)	(BH)max (MGOe)	
本発明	1	16.0	8.5	14.5						
本発明	2	19.0	8.1	13.2	18.8	12.2	34.5	18.7	12.3	34.7
本発明	3	14.5	8.3	13.7						
本発明	4	16.5	8.4	14.3						
本発明	5	14.2	8.4	14.4						
本発明	6	12.6	7.9	13.0						
本発明	7	16.5	8.0	13.4	16.3	12.0	34.4	16.2	12.3	34.5
本発明	8	14.1	8.2	13.5						
本発明	9	15.0	8.1	13.4						
本発明	10	14.8	8.4	13.9						
本発明	11	12.6	8.2	12.7						
本発明	12	19.5	8.0	13.4	19.3	12.1	33.5	19.3	12.2	33.5
本発明	13	22.8	7.9	12.8	22.5	11.8	32.8	22.4	11.8	32.9
本発明	14	25.0	7.3	12.0	24.6	10.8	27.5	24.4	11.0	28.0
比較例	15	4.3	8.4	7.5						
比較例	16	12.0	8.0	12.1						
比較例	17	3.7	8.2	7.0						
比較例	18	14.0	7.6	12.2	10.5	11.4	29.5	7.0	11.5	23.5
比較例	19	11.5	7.8	12.6	9.0	11.6	28.0	6.2	11.6	22.1

It turns out that the magnet property of M addition alloy after plastic working between ** rises remarkably, and the improvement in iHc and maintenance of iHc have contribution especially in the presentation of presentation No.2 of this invention, 7, 12-14, and 18 and 19 from an upper table.

Example 4 The result of having performed the processing same about the alloy which has the presentation which becomes $\text{Nd}_x(\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z)_{100-x-y-w}\text{ByMw}$ as an example 1 is shown in the 5th table.

第 5 表

	No.	組成 (原子百分率)	Br (KG)	iHc (KOe)	(BH) _{max} (MGOe)
本発明	1	9Nd-5B-3.5Nb- bal Fe	8.8	16.3	16.4
本発明	2	9Nd-5B-3.5Nb- 12Co-bal Fe	8.9	16.4	16.6
本発明	3	9Nd-8.5B-4Nb- bal Fe	8.6	15.0	16.4
本発明	4	8Nd-5B-3Nb-bal Fe	9.0	15.8	16.9
本発明	5	8Nd-5B-3Nb-16 Co-bal Fe	9.0	15.9	17.1
	No.	組成 (原子百分率)	Br (KG)	iHc (KOe)	(BH) _{max} (MGOe)
本発明	6	7.5Nd-9B-4.5Nb- bal Fe	8.5	11.0	15.3
本発明	7	7.5Nd-5B-3.5Nb- bal Fe	9.7	15.2	18.8
本発明	8	7.5Nd-5B-3.5Nb- 12Co-bal Fe	9.9	15.3	19.3
本発明	9	9.5Nd-6.5B-4Mo- bal Fe	8.7	13.2	15.7
本発明	10	9.5Nd-6.5B-4W- bal Fe	8.7	13.3	15.9
本発明	11	7.5Nd-8.5B-4Ta- bal Fe	8.6	11.5	15.7
本発明	12	7.5Nd-8.5B-4Hf- bal Fe	8.8	12.0	15.8
比較例	13	8Nd-5B-bal Fe	9.0	4.7	8.0
比較例	14	8Nd-5B-15Co- bal Fe	9.0	4.7	8.0
比較例	15	9Nd-7B-bal Fe	8.9	4.4	7.5

Example 5 The alloy which shows a presentation in the 6th table was obtained like the example 1.

The magnetic properties of the obtained ribbon are shown in the 7th table.

第 6 表

	No.	組成(原子百分率)
本発明	1	8Nd-1Pr-5B-3.5Nb-bal Fe
本発明	2	7.5Nd-1.5La-5B-3Hf-bal Fe
本発明	3	9.5Nd-7B-3.5Nb-bal Fe
本発明	4	8.5Nd-1.2La-5B-3Mo-bal Fe
本発明	5	9Nd-5B-3W-bal Fe
本発明	6	7.5Nd-8B-4Nd-bal Fe
本発明	7	8Nd-0.5Dy-5.5B-3Ta-15Co-bal Fe
本発明	8	7.5Nd-1.5La-5.5B-3Hf-10Co-bal Fe
比較例	9	5.5Nd-10B-bal Fe
比較例	10	8Nd-5B-bal Fe
比較例	11	8Nd-5B-12Co-bal Fe
比較例	12	8Nd-8B-bal Fe

第 7 表

	No.	リボン特性		
		iHc (KOe)	Br (KG)	(BH) ^{max} (MGOe)
本発明	1	16.3	8.8	16.4
本発明	2	15.5	9.3	16.8
本発明	3	12.7	8.6	16.0
本発明	4	15.2	9.1	16.5
本発明	5	15.5	9.2	16.6
本発明	6	10.3	8.6	16.6
本発明	7	15.4	9.4	17.0

	No.	リボン特性		
		iHc (KOe)	Br (KG)	(BH) ^{max} (MGOe)
本発明	8	15.5	9.3	16.8
比較例	9	3.2	11.6	6.3
比較例	10	4.7	9.0	8.0
比較例	11	4.7	9.0	7.9
比較例	12	4.5	8.9	7.5

Example 6 The alloy of the presentation shown in the 8th table by the same approach as an example 1 was created.

What carried out magnetization measurement of this sample by 18kOe(s) first using the oscillating-type magnetometer, and then was measured after pulse magnetization by 40kOe(s) was compared. Br18 K/Br40K(%)

shows the value.

In addition, the value of front Naka is a value of the sample which carried out pulse magnetization by 40kOe(s).

第 8 表

	No.	組成	Br (KG)	iHc (KOe)	(BH)max (MGOe)	$\frac{Br_{18K}}{Br_{40K}}$ (%)
本発明	1	10.5Nd-6B-4Nb-10Co-bal Fe	8.4	14.1	14.4	0.97
本発明	2	10.5Nd-6B-4Hf-bal Fe	8.3	12.8	13.1	0.96
本発明	3	9Nd-6.5B-3.5Nb-bal Fe	8.8	11.5	16.4	0.98
本発明	4	9Nd-8B-4Ta-7Co-bal Fe	8.7	11.0	15.8	0.98
比較例	5	13.5Nd-6B-bal Fe	7.8	12.0	12.5	0.92

This system alloy is understood that magnetization is easy from the 8th table.

Example 7 The thin band which has the presentation shown in the 9th following table was ground to about 100 micrometers, mixed press forming was carried out to thermosetting resin, and the bond magnet with a consistency of about 6g [/cc] was obtained. The result of having given and measured pulse magnetization of 40kOe(s) is shown in the 9th table.

第 9 表

	No.	組成 (原子百分率)	Br (KG)	iHc (KOe)	(BH)max (MGOe)
本発明	1	9.5Nd-6B-4Nb-bal Fe	6.8	12.5	9.6
本発明	2	7.5Nd-9B-10Co-4Nb-bal Fe	6.7	9.5	9.3
比較例	3	9.5Nd-8B-bal Fe	5.7	5.0	5.7

	No.	組成 (原子百分率)	Br (KG)	iHc (KOe)	(BH)max (MGOe)
比較例	4	7.5Nd-8.5B-bal Fe	4.5	3.4	2.3
比較例	5	13.5Nd-5B-bal Fe	6.0	13.0	6.8

Moreover, the magnet of No.1-2 of this invention had the magnetization as good as 97% or more by 18kOe(s) compared with the pulse magnetization by 40kOe(s). The place which furthermore measured the temperature coefficient of iHc and Br over 20 degrees C - 110 degrees C about the sample of No.1-2, dBr/dT=0.08-0.11%/degree C, diHc/dT=0.34-0.40%/degree

C, and a good value were shown.

Moreover, the magnetization by 18kOe(s) of the sample of No.5 of the example of a comparison was 92%. The place which furthermore investigated Br of the example of a comparison, and the temperature characteristic (20-110 degrees C) of iHc

$$\frac{dB_r}{dT} = 0.14 \% / ^\circ C, \frac{d iH_c}{dT} = 0.41 \% / ^\circ C$$

It came out.

[Effect of the Invention]

Although R, Fe, and B content are based also on an addition by adding M element by this invention as compared with M element additive-free magnet of the almost same system so that clearly from the above explanation, especially an example, the coercive force iHc of 1.5 times or more is attained. therefore, the fault that the temperature characteristic of the coercive force iHc of a R-B-Fe alloy magnet is not excellent should carry out for being -- this fault was compensated, and more than high improvement in coercive force iHc was attained, and the practical permanent magnet was offered.

Moreover, since the organization of the magnet of this invention can demonstrate the still higher coercive force iHc by controlling the diameter of crystal grain by annealing appropriately, if conditions are chosen so that not only the process of a melt quenching method but diameter control of crystal grain may be carried out, it can also adopt warm working, such as hot pressing, as a process. In this hot pressing, since the sensitivity over the crystal growth of temperature and time amount conditions is eased by operation of addition of M element, this magnet has an advantage that it is easy to manufacture. Moreover, there is the description of being the magnet which was extremely excellent in the magnetization property.

Furthermore, the magnet property that no content of rare earth elements R is inferiority also in less than 10% as a point which should be mentioned especially with the case of 10% or more of contents of rare earth elements R is acquired. Therefore, it is low cost, and means that coercive force and a magnet with a high energy product were offered by this invention, and the meaning of this invention in the field concerned is large.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

Fig. 1 is a graph explaining the effect a rare-earth-elements content and Nb affect a magnet property.

[Translation done.]

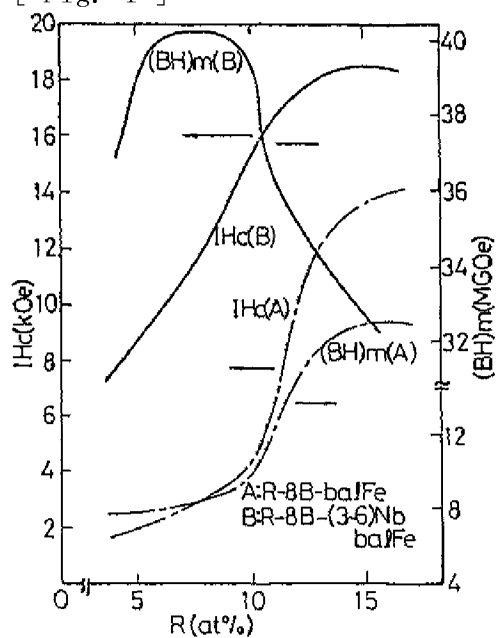
* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Fig. 1]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2727505号

(46) 発行日 平成10年(1998) 3月11日

(24) 登録日 平成9年(1997)12月12日

(51) Int. CL ⁹	識別記号	片内整理番号	P I	技術表示箇所
H 0 1 F 1/053			H 0 1 F 1/04	H
C 2 1 D 6/00			C 2 1 D 6/00	B
C 2 2 C 38/00	3 0 3		C 2 2 C 38/00	3 0 3 D
H 0 1 F 1/08			H 0 1 F 1/08	A

発明の数3 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願昭62-52215	(73) 特許権者	999999999 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
(22) 出願日	昭和62年(1987) 3月9日	(72) 発明者	矢島 弘一 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 テ ィーディーケイ株式会社内
(65) 公開番号	特開昭64-703	(72) 発明者	河本 修 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 テ ィーディーケイ株式会社内
(43) 公開日	昭和64年(1989) 1月5日	(74) 代理人	弁理士 石井 陽一 合議体 審判長 小野 秀幸 審判官 三浦 均 審判官 山田 靖
(31) 優先権主張番号	特願昭61-86850	最終頁に続く	
(32) 優先日	昭61(1986) 4月15日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願昭61-94247		
(32) 優先日	昭61(1986) 4月23日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願昭61-109970		
(32) 優先日	昭61(1986) 5月14日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 永久磁石およびその製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

1. $\{R', (Ce, La)_{1-x}, (Fe, Co)_{1-x}, B, M\}$ (但し、 R' は Ce, La を除き、Y を包含する希土類元素の少なくとも1種、 $5.5 \leq x \leq 20$, $2 \leq y < 15$, $0 \leq z \leq 0.7$, $0 < w \leq 10$, $0.80 \leq a \leq 1.00$, $0 \leq b \leq 1$ 、M は Nb, Mo, Hf, Ta および W の少なくとも1種) の組成をもち、高速急冷とその後の焼鈍により製造され、微結晶相あるいは微結晶相とアモルファス相との混相からなり、微結晶相の少なくとも50%以上が0.01~3 μm 未満の範囲内の大きさである永久磁石。
2. リボン形態である特許請求の範囲第1項記載の永久磁石。
3. 特許請求の範囲第1項記載の永久磁石において、前記組成、製法および組織の粉末を圧粉した永久磁石。

2

4. 特許請求の範囲第1項記載の永久磁石において、前記組成、製法および組織のリボンを粉碎後圧粉した永久磁石。
5. 特許請求の範囲第1項記載の永久磁石において、前記組成、製法および組織の粉末を温間加工により塑性加工してなる異方性永久磁石。
6. ほぼ20kOeの低磁場で95%以上着磁可能な特許請求の範囲第1項から第5項までの何れか1項に記載の永久磁石。
7. $20 \geq x \geq 12$ である特許請求の範囲第1項から第6項までの何れか1項に記載の永久磁石。
8. $5.5 < x < 12$ である特許請求の範囲第1項から第6項までの何れか1項に記載の永久磁石。
9. $5.5 < x < 10$ である特許請求の範囲第8項記載の永久磁石。

3

10. x が $6 \leq x < 10$ である特許請求の範囲第9項に記載の永久磁石。

11. y (Bの含有量)が $4 \leq y \leq 12$ であり、また w (Mの含有量)が $2 \leq w \leq 10$ である特許請求の範囲第1項から第10項までのいずれか1項に記載の永久磁石。

12. 保磁力 (iHc) が7kOe以上である特許請求の範囲第1項から第11項までの何れか1項に記載の永久磁石。

13. ボンド磁石以外の磁石であって、最大エネルギー積 (BH) maxが8MGOeを超える特許請求の範囲第9項記載の永久磁石。

14. $\{R'_{1-x}(Ce_{1-x}La_x)_{1-x}\}_{1-x}$ 、

$(Fe_{1-x}Co_x)_{1-x}B_{1-x}M_x$ (但し、 R' はCe, Laを除き、Yを包含する希土類元素の少なくとも1種、 $5.5 \leq x \leq 20$ 、 $2 \leq y < 15$ 、 $0 \leq z \leq 0.7$ 、 $0 < w \leq 10$ 、 $0.80 \leq a \leq 1.00$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、MはNb, Mo, Hf, TaおよびWの少なくとも1種)の組成をもち、

高速急冷とその後の焼鈍により製造され、微結晶相あるいは微結晶相とアモルファス相との混相となり、微結晶相の少なくとも50%以上が $0.01 \sim 3 \mu m$ 未満の範囲内の大きさである粉末をボンド磁石とした永久磁石。

15. $\{R'_{1-x}(Ce_{1-x}La_x)_{1-x}\}_{1-x}$ 、

$(Fe_{1-x}Co_x)_{1-x}B_{1-x}M_x$ (但し、 R' はCe, Laを除き、Yを包含する希土類元素の少なくとも1種、 $5.5 \leq x \leq 20$ 、 $2 \leq y < 15$ 、 $0 \leq z \leq 0.7$ 、 $0 < w \leq 10$ 、 $0.80 \leq a \leq 1.00$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、MはNb, Mo, Hf, TaおよびWの少なくとも1種)の組成をもち、微結晶相あるいは微結晶相とアモルファス相との混相における微結晶相の少なくとも50%以上が $0.01 \sim 3 \mu m$ 未満の範囲内の大きさになるように、合金溶湯を高速急冷後に $300 \sim 900^\circ C$ の温度範囲にて焼鈍する永久磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

この発明は各種電気機器等に使用される高性能磁石、特に希土類元素を含む合金系の急冷磁石およびその製法に関し、Fe-R-B系 (RはYを含む希土類元素である、以下同じ) およびFe-Co-R-B系の合金溶湯を急冷凝固させることによって優れた磁石特性を有する磁石としさらに急冷凝固後の磁石を特定条件下で焼鈍することによって、均質で安定な磁石性能を得るものである。

なお、本明細書において、RはYを包含する希土類元素のうち少なくとも1種、 R' は特許請求の範囲の通り、Ce, Laを除き、Yを包含する希土類元素のうち少なくとも1種を示す。

【従来の技術】

高性能を有する希土類磁石としては、粉末冶金法によるSm-Co系磁石でエネルギー積として、32MGOeのものが製造されているが、Sm, Coは原料価格が高いという欠点を有する。希土類の中で原子量の小さい希土類元素、たとえばセリウムやプラセオジウム、ネオジウムはサマリウム

4

よりも豊富にあり、価格が安い。又Feは安価である。

そこで、近年Nd-Fe-B系磁石が開発され、特開昭59-46008号公報では、焼結磁石が、また特開昭60-9852号公報では、高速急冷法によるものが述べられている。

焼結法による磁石では、従来のSm-Co系の粉末冶金プロセスを適用出来るものの、酸化しやすいNd-Fe系合金インゴットを $2 \sim 10 \mu m$ 程度に微粉末化する工程を有するため、取り扱いが難しいこと、あるいは粉末冶金プロセスは工程数が多い (溶解→铸造→インゴット粗粉碎→微粉碎→プレス→焼結→磁石) ため安価な原料を用いるという特徴を生かせない面があった。

一方高速急冷法による磁石では工程が簡素化され (溶解→高速急冷→粗粉碎→冷間プレス (温間プレス)→磁石) かつ微粉末化工程を必要としないという利点がある。しかしながら、高速急冷法による磁石を工業材料となすためには一層の高保磁力化、高エネルギー積化、低コスト化および着磁特性の改良等が望まれていた。

希土類-鉄-ホウ素永久磁石の諸特性の中で保磁力は温度に鋭敏であり、希土類コバルト永久磁石の保磁力 (iHc) の温度係数が $0.15\%/^\circ C$ であるのに対して、希土類-鉄-ホウ素永久磁石材料の保磁力 (iHc) の温度係数は $0.6 \sim 0.7\%/^\circ C$ と4倍以上高いという問題点があった。したがって、希土類-鉄-ホウ素永久磁石材料は温度上昇に伴って減磁する危険が大きく、磁気回路上の限定された設計を余儀なくされていた。さらには、例えば、熱帯で使用する自動車のエンジンルーム内の部品用永久磁石としては、使用不可能であった。希土類-鉄-ホウ素永久磁石材料は保磁力の温度係数が大きいところに実用上の問題があることは従来より知られており、保磁力の絶対値が大きい磁石の出現が望まれていた (日経ニューマテリアル、1986、4-28 (No.9) 第80頁)。

R-B-Fe合金に液体急冷法により高い保磁力 iHc とエネルギー積を具備させることを提案する特開昭60-9852号公報の組成は、希土類元素R (Nd, Pr) = 10%以上、B = 0.5~10%、残部Feからなるものが特許請求の範囲に記載されている。従来R-B-Fe合金の優れた磁石特性はNd₂Fe₁₄B化合物によるものと説明されており、そのため焼結法、高速急冷法共に磁石特性を改良するための多くの提案 (特開昭59-89401, 60-144906, 61-579749, 57-141901, 61-73861号公報) はこの化合物に該当する組成の近傍、すなわち、R = 12~17%、B = 5~8%の範囲の合金の真鍮に基づいている。希土類元素は高価であるため、その含有量を低下させることが望まれるが、希土類元素の含有量が12%未満になると、保磁力 iHc が急激に劣化するという問題があり特開昭60-9852号ではR = 10%となるとiHcは5kOe以下になる事が示されている。すなわち、R-B-Fe系合金において希土類元素の含有量が12%未満になると、保磁力 iHc が劣化するとの実態があったのであるが、かかる組成範囲において保磁力 iHc の劣化を防止するように組成ならびに組織を設計

する方法は従来知られていなかった。

焼結法と高速急冷法においては、基本的に $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物を用いているが、応用物理第55巻、第2号(1986)頁121に示される如く、上記磁石は単なる製法の違いだけではなく阿磁石は合金組織と保磁力発生機構の観点から全く異なったタイプの磁石である。すなわち焼結磁石は結晶粒径が約 $10\mu\text{m}$ であり、従来の Sm-Co 系磁石で言えば、逆磁区の核発生が保磁力を決める SmCo_5 型磁石のようなニュークレエーション型であり、一方高速急冷磁石は $0.01\sim 1\mu\text{m}$ の微細粒子をアモルファス相が取り囲んだ極めて微細な組織により磁壁のピン止めが保磁力を決定する $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 型磁石のようなピンニング型磁石である。それゆえ、特性向上のための阿磁石へのアプローチの考え方としては保磁力発生機構が十分異なる事を考慮して検討する必要があった。

【問題点を解決するための手段】

本発明は平衡相とともに、非平衡相を比較的容易に作製可能である高速急冷法に着目し、 $\text{Fe}(\text{Co})-\text{R}-\text{B}$ 系に対して種々の元素を添加することを検討した結果、 Nb 等の添加により、 R 含有量が12原子%未満の組成領域で、等方性であっても高 Hc 、高エネルギー積を示し、実用に適した高性能磁石を提供しうる事を見出したものである。この発明は高速急冷法とその後の焼鈍で得られるものであり、焼結法においては実現出来ないものである。また12% R 以上においても、高速急冷法による保磁力を改良するものである。

さらに本発明は Nb 、 Mo 、 Hf 、 Ta 及び W 等の添加元素を用い、高速急冷および焼鈍することにより著磁特性および耐食性が良好な磁石合金を提供するものである。またこの発明はその磁石の性能をさらに安定に得るための方法を提供するものである。

すなわち、本発明は、 $\{\text{R}'_x(\text{Ce}_y\text{La}_{1-y})_{1-x}\}$ 、

$(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{100-x-y-z-w-a-b}\text{B}_2\text{M}$ (但し、 R' は Ce 、 La を除き、 Y を包含する希土類元素の少なくとも1種、 $5.5\leq x\leq 20$ 、 $2\leq y\leq 15$ 、 $0\leq z\leq 0.7$ 、 $0<w\leq 10$ 、 $0.80\leq a\leq 1.00$ 、 $0\leq b\leq 1$ 、 M は Nb 、 Mo 、 Hf 、 Ta および W の少なくとも1種)の組成をもち、

高速急冷とその後の焼鈍により製造され、

微結晶相あるいは微結晶相とアモルファス相との混相からなり、微結晶相の少なくとも50%以上が $0.01\sim 3\mu\text{m}$ 未満の範囲内の大きさである永久磁石である。

なお、特開昭60-9852号公報には、 M として Zr を用いる旨が開示されているが、 Zr はその融点が 1852°C と低く、合金化の際に溶融したとき、蒸発しやすく、組成コントロールが困難である。これに対して、 Nb 、 Mo 、 Hf 、 Ta 、 W は、その融点がそれぞれ 2467°C 、 2617°C 、 2227°C 、 2977°C 、 3380°C と高く、上記のような問題がない。

本発明の磁石は、前記の組成の $\text{Fe}-\text{R}-\text{B}$ および $\text{Fe}-\text{Co}-\text{R}-\text{B}$ からなる系の合金溶湯をいわゆる液体急冷法によって高速で冷却凝固させたものである。この液体急

冷法は、水冷等により冷却された金属製の回転体の表面に、ノズルから溶湯を射出して高速で急冷凝固させ、リボン状の材料を得る方法であり、ディスク法、単ロール法(片ロール法)、双ロール法等があるが、この発明の場合には片ロール法、すなわち1個の回転ロールの周面上に溶湯を射出する方法が最も適当である。片ロール法でこの発明の磁石を得る場合、水冷回転ロールの周速度は、 $2\text{m/sec}\sim 100\text{m/sec}$ の範囲内とすることが望ましい。その理由は、ロール周速度が 2m/sec 未満の場合および 100m/sec を超える場合のいずれにおいても保磁力 Hc が低くなるからである。高保磁力、高エネルギー積を得るためにはロール周速度を $5\sim 30\text{m/sec}$ とする事が望ましい。このようにロール周速度 $2\sim 100\text{m/sec}$ にて片ロール法で前記組成の合金溶湯を急冷凝固させることによって、保磁力 Hc が、 $3000\sim 20000\text{Oe}$ 、磁化 σ が $80\sim 150\text{emu/gr}$ の磁石が得られる。このように溶湯から直接急冷凝固させれば、非晶質もしくは極めて微細な結晶質の組織が得られ、その結果上述のように磁石特性が優れた磁石が得られるのである。

急冷後の組織は急冷条件により異なるが、アモルファスあるいは微結晶又はその混合組織からなるが、焼鈍により、その微結晶又はアモルファスと微結晶からなる組織およびサイズをさらにコントロール出来、より高い高特性が得られる。微結晶相としては、少くとも50%以上が、 $0.01\sim 3\mu\text{m}$ 未満好ましくは $0.01\sim 1\mu\text{m}$ 未満の範囲内の大きさである時、高特性が得られる。アモルファス相を含まない組織からなる時高特性が得られる。

液体急冷法によって急冷凝固された磁石を、不活性雰囲気もしくは真空中において $300\sim 900^\circ\text{C}$ の温度範囲にて $0.001\sim 50$ 時間焼鈍する。このような焼鈍熱処理を施すことによって、この発明で対象とする成分の急冷磁石では、急冷条件によって諸特性が敏感でなくなり、安定した特性が容易に得られる。ここで焼鈍温度は、 300°C 未満では焼鈍の効果はなく、 900°C を超える場合には、保磁力 Hc が急激に低下する。また焼鈍時間が 0.001 時間未満では焼鈍の効果がなく、 50 時間を超えてもそれ以上特性は向上せず、経済的に不利となるだけである。したがって焼鈍条件は前述のように規定した。また、上記焼鈍中に、磁場中処理を行なうことにより磁石特性を向上させることができる。得られたリボン状の磁石を、好ましくは $30\sim 500\mu\text{m}$ の粒径に粉碎して、冷間プレス又は温間プレスする事により高密度のバルク体磁石となす事が出来る。

さらに本発明に係る永久磁石は、液体急冷法の他に粉末結合法、すなわち液体急冷法により得たリボンまたは粉末をさらに焼鈍処理および粉碎した後に、樹脂等で結合してボンディッド磁石とする事が出来る。

従来の高速急冷法により得られたリボン状の磁石あるいは、それを粉碎後バルク体となした磁石およびボンディッド磁石は特開昭59-211549号公報に示される如く知

10

20

30

40

50

られている。しかし従来の磁石はJ.A.P60 (10), vol15 (1986) 3585頁に示される如く飽和磁化まで着磁させるためには、40kOe以上の110kOeにもおよぶ着磁場が必要であり、通常の磁石である15~20kOeで飽和着磁可能な磁石が望まれていた。本発明におけるNb等を含有させた磁石合金は15~20kOeで十分着磁可能であるという利点を有し、そのため15~20kOeでの着磁後の特性は大巾に改良される。

なお、これに対し、従来の磁石、例えばFe-13.5Nb-5Bでは25~30kOe程度にならないと十分な着磁はできない。

又液体急冷法により得られたリボン状の本磁石を直接もしくは粉砕した後に塑性加工等を用いて高密度かつ異方性化する事により約2~3倍の磁石特性の向上が見られる。

この塑性加工時の温度・時間条件は、焼鈍に関して説明した微結晶相が得られ、粗粒化を妨げるように選択する必要がある。この点に関し、本発明におけるNb等の添加元素Mは結晶成長を抑制し、高温、長時間でも保磁力を劣化させず高い保磁力が得られるため高温塑性加工条件を改善するという利点を有している。

塑性加工法はホットプレス、押出し、圧延、スウェージ、鍛造などにより行なわれる。ホットプレスの条件は550~1100°C、200~2500kg/cm²が好ましい。特性上はホットプレス、押出し加工が好ましい。ホットプレスは一次プレスだけでもよいが、さらに2次プレスを行うと、良好な磁石特性が得られる。

又押出し成形の場合550~1100°C、400~12000kg/cm²が好ましい。

さらにこのように異方性化された磁石もボンディッド磁石として使用される。

次にこの発明における成分限定理由について説明すると、希土類元素の量xの値が、5.5未満では保磁力 μ_{Hc} が低下する傾向があり、xの値が20を越えれば磁化の値が小さくなる。又CeとLaの複合添加の合計が20%を越えて添加されると最大エネルギー積が低下するので、 $0.80 \leq a \leq 1.00$ とした。又Smメタルも、異方性化定数を低下させるのでxの20%以下に押さえた方がよい。Bの量yの値は、2未満では保磁力 μ_{Hc} が小さく、15以上ではBrが低下する。CoでFeを置換することで磁気性能が改善しかつキューリー温度も改良されるが、置換量zは0.7を越えると保磁力の低下をまねく。

Nb, Mo, Hf, Ta及びWの少なくとも1種のM元素の量wが10を越えると磁化の急激な減少をまねく。また μ_{Hc} の増加のためには0.1以上のwが好ましく、耐食性を上昇させるためには0.5以上、より好ましくは1以上が良好である。M元素を2種以上複合添加すると、単独添加の場合よりも保磁力 μ_{Hc} 向上効果が大い。なお複合添加の場合の添加量上限は10%である。

Bの50%以下をSi, C, Ga, Al, P, N, Ce, S等で置換しても

B単独と同様な効果を有する。

yは2~15未満の範囲、zは0~0.7の範囲、wは0を含まず~10の範囲とする必要がある。なお、高保磁力を得るための好ましい領域としてxは12~20より好ましくは12~15、yは2~15未満、より好ましくは4~12さらに好ましくは4~10、zは0~0.7より好ましくは0~0.6、wは0.1~10より好ましくは2~10の範囲である。

又等方性で高エネルギー積を得るための好ましい領域はxは12未満より好ましくは、10未満、yは2~15未満より好ましくは4~12、さらに好ましくは4~10の範囲、zは0~0.7より好ましくは0~0.6、wは0を含まず~10より好ましくは2~10の範囲である。

又等方性で着磁特性が良く高エネルギー積を得るための好ましい領域はxは6~12より好ましくは、6~10未満、yは2~15未満より好ましくは4~12さらに好ましくは4~10の範囲、zは0~0.7、より好ましくは0~0.6、wは0を含まず~10より好ましくは、2~10の範囲である。

又異方性で高エネルギー積を得るため好ましい領域はxは6~12より好ましくは6~10未満、yは2~15未満より好ましくは4~12さらに好ましくは4~10、zは0~0.7より好ましくは0~0.6、wは0を含まず~10より好ましくは2~10の範囲である。

【作用】

第1図にM添加の作用を示す。図には実施例1に示すような方法で得られたリボン薄帯の保磁力 μ_{Hc} および実施例2で示すようなホットプレス法で得られた最大エネルギー積(BH)maxを示す。

また、組成としては、A:R-88-残部鉄(比較例)およびB:R-88-(3~6)Nb-残部鉄(本発明)、但しRはNdの例を示す。

この図からわかるように、Mの添加は約10原子%Nd以上では特に高保磁力化に寄与した低コスト化が可能な約10原子%Nd未満では特に最大エネルギー積(BH)maxの向上に寄与する事がわかる。またMは保磁力向上に対する寄与も大きい。このような傾向は他の添加元素を用いた場合もほぼ同様な傾向を示す。

上述のような高保磁力化の原因としては、R含有量が12原子%以下、特に10原子%未満の場合は従来のR-Fe-B磁石に見られるような安定な正方晶 $R_2Fe_{14}B$ 化合物を使用する保磁力機構ではなく、高速急冷法により過飽和にM元素が固溶した準安定な $R_2Fe_{14}B$ 相を主相とした微細組織が原因となる。通常Mは約2at%までは安定に高温で固溶しようが、2at%以上固溶するためには高速急冷法を用いなければ不可能であり、準安定に存在することとはX線回折の結果からも推察される。

9Nd-3.5Nb-88-残部鉄である組成を有する合金を10m/秒で高速急冷後700°C10分間時効処理を施した磁石のX線回折図から、殆んど $R_2Fe_{14}B$ 相からなることがわかっ

た。同組成の鑄造インゴットを作成後、1150℃4時間均質化処理後のX線回折図からは、明らかに急冷磁石の回折パターンが異なり主相が R_2Fe_{14} 相で構成されている。

それゆえ、添加元素Mは低R組成でも R_2Fe_{14} 相を安定化するが、この作用は急速急冷法においてのみ得られるものであり、焼結磁石ではこのような効果はない。

$R, M, B, (Fe, Co) 1-x-y-w$ で表現すれば、 $2 \leq w \leq 10$, $5.5 \leq x < 12$ 好ましくは $6 \leq x \leq 10$, $4 \leq y < 12$ 好ましくは $4 \leq y \leq 10$ なる時上記作用影響が大である。又、添加元素Mはピンニングサイトのための境界相として焼く副相を生成し、強化する働きをもつと考えられる。さらに、 $\alpha-Fe$ および他の相も一部副相として存在することができる。又 $\alpha-Fe$ および他の相も一部副相として存在することが出来る。

R含有量が10原子%以上特に12原子%以上の場合、保磁力発生機構は従来の R_2Fe_{14} 型相によるが、Mが結晶異方性定数を上昇させる効果により保磁力が向上すると考えられる。又本発明による磁石は先に述べた如く着磁磁場が低くてすみかつ歪率安定性に優れた磁石である。実施例1

$R_2(Fe_{1-x}Co_x)_{10-y-z}B_zM_w$ なる組成を有する合金をアーク溶融により作製した。得られた合金を溶融急冷法を用いて薄帯化した。10~80m/秒で回転するロール表面に石英ノズルを介して溶融合金をアルゴンガス圧で射出冷却して非晶質あるいは微結晶質から成る薄帯を得た。

この薄帯にアルゴンガス雰囲気中550~900℃の温度範囲で焼く処理を施した。得られた最高の磁気特性を第1表に示す。

第1表より、Mの添加により、 iH_c と $(BH)_{max}$ の高い磁石が得られることがわかる。

第 1 表

	No	組成 (原子百分率)	Br (KG)	iH_c (KOe)	$(BH)_{max}$ (MGOe)
本発明	1	10,5Nd-5B-4Nb-bal Fe	8,5	16,0	14,5
本発明	2	10,5Nd-5B-2Nb-bal Fe	8,3	13,1	13,1
本発明	3	13Nd-6B-2Nb-bal Fe	8,1	18,5	13,4
本発明	4	10,5Nd-5B-4Nb-10Co-bal Fe	8,4	15,1	14,4
本発明	5	10,5Nd-5B-2Nb-10Co-bal Fe	8,3	12,8	13,0
本発明	6	13Nd-6B-2Nb-12Co-bal Fe	8,0	17,2	13,3
本発明	7	8Nd-2,5Pr-5B-4Nb-bal Fe	8,4	16,5	14,3
本発明	8	8Nd-2,5Pr-5,5B-4Nb-10Co-bal Fe	8,3	15,3	14,5
本発明	9	10,5Nd-5B-6Nb-bal Fe	8,2	17,0	13,5

	No	組成 (原子百分率)	Br (KG)	iH_c (KOe)	$(BH)_{max}$ (MGOe)
本発明	10	10,5Nd-7B-3,5Nb-7Co-bal Fe	8,3	14,0	13,7
本発明	11	11Nd-6B-2Nb-2Ta-bal Fe	8,3	14,9	14,0
本発明	12	10,5Nd-6B-2Nb-1Mo-bal Fe	8,5	16,4	14,3
本発明	13	9Nd-1,5Pr-6B-2,5Nb-1W-bal Fe	8,5	14,7	14,1
本発明	14	10Nd-1Pr-6B-10Co-2Nb-2Ta-bal Fe	8,4	14,8	13,9
比較例	15	10,5Nd-5B-bal Fe	8,4	4,1	7,6
比較例	16	13Nd-6B-bal Fe	8,0	12,0	12,1
比較例	17	10,5Nd-5B-10Co-bal Fe	8,2	3,7	7,0
比較例	18	13Nd-6B-10Co-bal Fe	8,1	11,5	11,8

20 本発明の資料のNo1~14および比較例No.15~18の磁石を40℃、90%の湿度の雰囲気中で100時間放置したところ、No.15~18の試料には0.1~1mmの錆が発生したが、本発明の試料には殆んど認められなかった。これよりMの添加は耐食性も改良している事がわかる。

実施例2

実施例1と同様に $R_2(Fe_{1-x}Co_x)_{10-y-z}B_zM_w$ なる合金を作成した。得られた最高の磁気特性を第2表に示す。

第 2 表

	No	組成 (原子百分率)	Br (KG)	iH_c (KOe)	$(BH)_{max}$ (MGOe)
本発明	1	10,5Nd-5B-2Mo-bal Fe	8,3	12,1	13,9
"	2	10,5Nd-5B-4Mo-bal Fe	7,9	12,6	13,0
"	3	13Nd-6B-2Mo-bal Fe	7,8	15,6	12,9
"	4	10,5Nd-5B-2Hf-bal Fe	8,3	12,8	13,1
"	5	10,5Nd-5B-4Hf-bal Fe	8,4	14,0	14,1
"	6	13Nd-6B-2Zr-bal Fe	8,0	16,5	13,4
"	7	10,5Nd-5B-2Ta-bal Fe	8,4	13,0	14,1
"	8	10,5Nd-5B-4Ta-bal Fe	8,1	14,1	13,5
"	9	13Nd-6B-2Ta-bal Fe	8,0	16,7	13,4

11

	No	組成 (原子百分率)	Br (KG)	ile (KOs)	(BFI)max (MGOs)
#	10	10.5Nd-5B-2W-bal Fe	8.3	12.2	13.8
#	11	10.5Nd-5B-4W-bal Fe	8.0	12.7	13.1
#	12	13Nd-6B-2W-bal Fe	7.9	15.7	12.8
#	13	8Nd-2.5Pr-5B-2Mo-bal Fe	8.3	12.2	13.8
#	14	8Nd-2.5Pr-5D-2Hf-bal Fe	8.2	12.9	13.0
#	15	8Nd-2.5Pr-5B-2Ta-bal Fe	8.9	13.1	14.0
#	16	8Nd-2.5Pr-5B-2W-bal Fe	8.2	12.3	13.9
#	17	10.5Nd-5B-2Mo-7Co-bal Fe	8.3	12.0	13.8
#	18	10.5Nd-5B-4Mo-10Co-bal Fe	7.9	12.5	13.1
#	19	13Nd-6B-2Mo-13Co-bal Fe	7.9	15.5	12.8
#	20	10.5Nd-5B-2Hf-7Co-bal Fe	8.4	12.7	13.2
#	21	10.5Nd-5B-4Hf-10Co-bal Fe	8.4	14.0	14.0
#	22	13Nd-6B-2Bf-13Co-bal Fe	8.0	16.4	13.3
#	23	10.5Nd-5B-2Ta-7Co-bal Fe	8.4	13.1	14.0
#	24	10.5Nd-5B-4Ta-10Co-bal Fe	8.2	13.9	13.3
#	25	13Nd-6B-2Ta-13Co-bal Fe	8.0	16.8	13.4
#	26	10.5Nd-5B-2W-7Co-bal Fe	8.3	12.4	13.7
#	27	10.5Nd-5B-4W-10Co-bal Fe	8.0	12.8	13.0
#	28	13Nd-6B-2W-13Co-bal Fe	8.0	15.8	12.9
#	29	8Nd-2.5Pr-5B-2Mo-bal Fe	8.3	12.3	13.8
#	30	8Nd-2.5Pr-5B-2Hf-bal Fe	8.2	12.8	12.9
#	31	8Nd-2.5Pr-5B-2Ta-bal Fe	8.4	13.0	14.1
#	32	8Nd-2.5Pr-5B-2W-bal Fe	8.2	12.2	13.8
比較例	33	10.5Nd-5B-bal Fe	8.4	4.1	7.5
#	34	13Nd-6B-bal Fe	8.0	10.5	11.9

12

	No	組成 (原子百分率)	Br (KG)	ile (KOs)	(BFI)max (MGOs)
#	35	10.5Nd-5B-10Co-bal Fe	8.2	3.7	7.0
#	36	13Nd-6B-10Co-bal Fe	8.0	10.4	11.8

第2表から、Mo, Hf, Ta, Wの一種以上の添加により無添加合金より高特性が得られることがわかる。又、本発明の試料と比較例の試料（No. 33～36）を40℃、90%の湿度の雰囲気中で100時間放置したところ、比較例の試料には、0.1～1mmの錆が発生したが、本発明の試料にはあまり認められなかった。これより本発明の試料は耐食性も良好である事がわかる。

実施例3

第3表に示すような組成を有する合金が、得られるように原料を配合し、高周波加熱によってこれらの原料を溶解し、アルゴン雰囲気中にて周速40m/secで回転している銅ロールに石英ノズルから溶湯を噴出し、厚さ約20μm、幅5mmのリボンを得た。次いでリボンを50～200μm程度の粒径の粒に粉砕した。サンプルNo. 2, 7, 12～14, 18, 19で得られた粉末を用いてアルゴン雰囲気内にて約700℃、加圧力700kg/cm²、10分間の条件で第1次のホットプレスによる加工を行なって、20×20×20mmの寸法の中間成形体を得た。

次にこれを用いて、圧力方向に直角な方向がフリーな型で、第2次のホットプレスによる塑性加工を行ない異方性磁石とした。ホットプレス条件は時間7分、40分、加圧力900kg/cm²、温度は720℃であった。第2次のプレス加工により（加圧方向に）50～70%の加工を施した。リボンの磁石特性及びNo. 2, 7, 12～14, 18, 19については、第2次のプレス加工後の磁石特性を第4表に示す。

第3表

	No	組成(原子百分率)
本発明	1	10.5Nd-5B-4Nb-bal Fe
本発明	2	13Nd-6B-3Nb-bal Fe
本発明	3	10.5Nd-5B-3Nb-10Co-bal Fe
本発明	4	8Nd-2.5Pr-5B-4Nb-bal Fe
本発明	5	10.5Nd-7B-3.5Nb-7Co-bal Fe
本発明	6	10.5Nd-5B-4Mo-bal Fe
本発明	7	12Nd-1Pr-6B-2Hf-bal Fe
本発明	8	10.5Nd-5B-4Ta-bal Fe
本発明	9	9Nd-1.5Pr-5B-3W-bal Fe
本発明	10	9Nd-2Pr-6B-10Co-2Nb-2Ta-bal Fe
本発明	11	9Nd-1Pr-1La-6B-10Co-3Nb-bal Fe
本発明	12	12Nd-0.5Ce-1.0Pr-6B-3Nb-bal Fe
本発明	13	13.5Nd-0.5La-5.5B-2.5Nb-1Mo-bal Fe
本発明	14	15Nd-2Pr-6B-3Nb-3Co-bal Fe

13

	№	組成(原子百分率)
比較例	15	10.5Nd-6B-bal Fe
比較例	16	13Nd-6B-bal Fe
比較例	17	10.5Nd-5B-10Co-bal Fe

14

	№	組成(原子百分率)
比較例	18	14Nd-2Pr-6B-bal Fe
比較例	19	14Nd-5B-300-bal Fe

*

第 4 表

	№	リボン特性			2次H・P後(加圧7分)			2次H・P後(加圧40分)		
		iHc (KOe)	Br (KG)	(BH) _{max} (MGOe)	iHc (KOe)	Br (KG)	(BH) _{max} (MGOe)	iHc (KOe)	Br (KG)	(BH) _{max} (MGOe)
本発明	1	16.0	8.5	14.5						
本発明	2	19.0	8.1	13.2	18.8	12.2	34.5	18.7	12.3	34.7
本発明	3	14.5	8.3	13.7						
本発明	4	16.5	8.4	14.3						
本発明	5	14.2	8.4	14.4						
本発明	6	12.6	7.9	13.0						
本発明	7	16.5	8.0	13.4	16.3	12.0	34.4	16.2	12.3	34.5
本発明	8	14.1	8.2	13.5						
本発明	9	15.0	8.1	13.4						
本発明	10	14.8	8.4	13.9						
本発明	11	12.6	8.2	12.7						
本発明	12	19.5	8.0	13.4	19.3	12.1	33.5	19.3	12.2	33.5
本発明	13	22.8	7.9	12.8	22.5	11.8	32.8	22.4	11.8	32.9
本発明	14	25.0	7.3	12.0	24.6	10.8	27.5	24.4	11.0	28.0
比較例	15	4.3	8.4	7.5						
比較例	16	12.0	8.0	12.1						
比較例	17	3.7	8.2	7.0						
比較例	18	14.0	7.6	12.2	10.5	11.4	29.5	7.0	11.5	23.5
比較例	19	11.5	7.8	12.6	9.0	11.6	28.0	6.2	11.6	22.1

上表より本発明の組成№.2,7,12~14,18,19の組成において、温間塑性加工後のM添加合金の磁石特性は著しく上昇し、特にiHcの向上およびiHcの維持に寄与があることがわかる。

実施例4

Nd₁₀(Fe₈₀Co₁₀)_{100-x-y-z}B_xM_yなる組成を有する合金について実施例1と同様の処理を行なった結果を第5表に示す。

第 5 表

	№	組成 (原子百分率)	Br (KG)	iHc (KOe)	(BH) _{max} (MGOe)
本発明	1	9Nd-5B-3.5Nb-bal Fe	8.8	16.3	16.4
本発明	2	9Nd-5B-3.5Nb-12Co-bal Fe	8.9	16.4	16.6
本発明	3	9Nd-8.5B-4Nb-bal Fe	8.6	15.0	16.4
本発明	4	8Nd-5B-3Nb-bal Fe	9.0	15.8	16.9
本発明	5	8Nd-5B-3Nb-16Co-bal Fe	9.0	15.9	17.1

40

	№	組成 (原子百分率)	Br (KG)	iHc (KOe)	(BH) _{max} (MGOe)
本発明	6	7.5Nd-9B-4.5Nb-bal Fe	8.5	11.0	15.3
本発明	7	7.5Nd-5B-3.5Nb-bal Fe	9.7	15.2	18.8
本発明	8	7.5Nd-5B-3.5Nb-12Co-bal Fe	9.9	15.3	19.3
本発明	9	9.5Nd-6.5B-4Nb-bal Fe	8.7	13.2	15.7
本発明	10	9.5Nd-6.5B-4Nb-bal Fe	8.7	13.3	15.9
本発明	11	7.5Nd-8.5B-4Ta-bal Fe	8.6	11.5	15.7
本発明	12	7.5Nd-8.5B-4Hf-bal Fe	8.8	12.0	15.8
比較例	13	8Nd-5B-bal Fe	9.0	4.7	8.0
比較例	14	8Nd-5B-15Co-bal Fe	9.0	4.7	8.0
比較例	15	9Nd-7B-bal Fe	8.9	4.4	7.5

実施例5

50 第6表に組成を示す合金を実施例1と同様にして得

(8)

16

15

た。

得られたリボンの磁気特性を第7表に示す。

第 6 表

Na	組成(原子百分率)
本発明 1	8Nd-1Pr-5B-3.5Nb-bal Fe
本発明 2	7.5Nd-1.5La-5B-3Hf-bal Fe
本発明 3	9.5Nd-7B-3.5Nb-bal Fe
本発明 4	8.5Nd-1.2La-5B-3Mo-bal Fe
本発明 5	9Nd-5B-3Ti-bal Fe
本発明 6	7.5Nd-8B-4Nb-bal Fe
本発明 7	8Nd-0.5Dy-5.5B-3Ta-15Co-bal Fe
本発明 8	7.5Nd-1.5La-5.5B-3Hf-10Co-bal Fe
比較例 9	5.5Nd-10B-bal Fe
比較例 10	8Nd-5B-bal Fe
比較例 11	8Nd-5B-12Co-bal Fe
比較例 12	8Nd-8B-bal Fe

*

リボン特性

Na	iHc (KOe)	Br (KG)	(BH)max (MGoe)
本発明 8	15.5	9.3	16.8
比較例 9	3.2	11.6	6.3
比較例 10	4.7	9.0	8.0
比較例 11	4.7	9.0	7.9
比較例 12	4.5	8.9	7.5

10 実施例6

実施例1と同様な方法で第8表に示す組成の合金を作成した。

この試料を振動式磁力計を用いまず18kGで着磁測定し、次に40kGでパルス着磁後測定したものを比較した。その値を Br_{max}/Br_{max} (%)で示す。

なお表中の値は40kGでパルス着磁した試料の値である。

第 7 表

Na	リボン特性		
	iHc (KOe)	Br (KG)	(BH)max (MGoe)
本発明 1	16.3	8.8	16.4
本発明 2	15.5	9.3	16.8
本発明 3	12.7	8.6	16.0
本発明 4	15.2	9.1	16.5
本発明 5	15.5	9.2	16.6
本発明 6	10.3	8.6	16.6
本発明 7	15.4	9.4	17.0

20

第

* 30

8

表

Na	組成	Br (KG)	iHc (KOe)	(BH)max (MGoe)	$\frac{Br_{max}}{Br_{max}}$ (%)
本発明 1	10.5Nd-8B-4Nb-10Co-bal Fe	8.4	14.1	14.4	0.97
本発明 2	10.5Nd-6B-4Hf-bal Fe	8.3	12.8	13.1	0.98
本発明 3	9Nd-6.5B-3.5Nb-bal Fe	8.8	11.5	16.4	0.99
本発明 4	9Nd-8B-4Ta-7Co-bal Fe	8.7	11.0	15.8	0.98
比較例 5	13.5Nd-6B-bal Fe	7.8	12.0	12.5	0.92

第8表より本系合金は着磁が容易である事がわかる。

実施例7

下記の第9表に示される組成を有する薄帯を約100 μ mに粉碎し熱硬化性樹脂と混合プレス成形し、密度約6g/ccのボンド磁石を得た。40kGのパルス着磁を施し測定した結果を第9表に示す。

第 9 表

Na	組成 (原子百分率)	Br (KG)	iHc (KOe)	(BH)max (MGoe)
本発明 1	9.5Nd-8B-4Nb-bal Fe	6.8	12.5	9.6
本発明 2	7.5Nd-8B-10Co-4Nb-bal Fe	6.7	9.5	9.3
比較例 3	9.5Nd-8B-bal Fe	5.7	5.0	5.7

	No	組成 (原子百分率)	Br (KG)	iHc (KOe)	(BH) _{max} (MG0e)
比較例	4	7.5Nd-8.5B-bal Fe	4.5	3.4	2.3
比較例	5	13.5Nd-5B-bal Fe	6.0	13.0	6.8

又本発明のNo.1～2の磁石は18kOeでの着磁が40kOeで*

$$\frac{dB_r}{dT} = 0.14\% / ^\circ\text{C}, \quad \frac{diH_c}{dT} = 0.41\% / ^\circ\text{C}$$

であった。

【発明の効果】

以上の説明、特に実施例から明らかなように、本発明により、M元素を添加することにより、R、Fe、B含有量がほぼ同一の系のM元素無添加磁石と比較して、添加量にもよるが、1.5倍以上の保磁力iHcが達成される。よって、R-B-Fe合金磁石の保磁力iHcの温度特性が優れないという欠点があるにせよ、かかる欠点を補って余りある高い保磁力iHc向上が達成され、そして実用性ある永久磁石が提供された。

また、本発明の磁石の組織は、焼鈍により適切に結晶粒径を制御することにより一層高い保磁力iHcを発揮できるものであるから、単に液体急冷法の製法だけではなく、結晶粒徑制御をするように条件を選択すればホット※

* のパルス着磁と比べ97%以上と良好であった。さらにNo.1～2の試料についてiHcおよびBrの温度係数を20°C～110°Cにわたって測定した所、 $dB_r/dT = 0.08 \sim 0.11\% / ^\circ\text{C}$ 、 $diH_c/dT = 0.34 \sim 0.40\% / ^\circ\text{C}$ と良好な値を示した。

又比較例のNo.5の試料の18kOeでの着磁は92%であった。さらに比較例のBr、iHcの温度特性(20～110°C)を調べた所

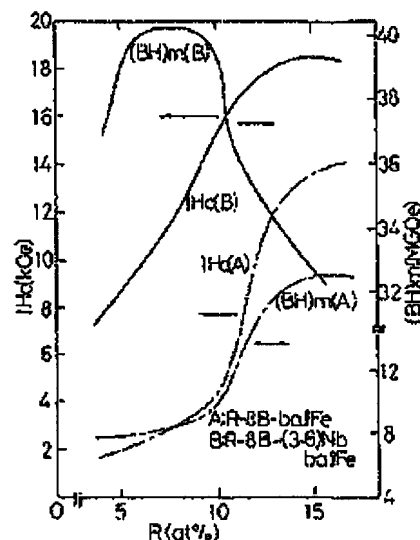
※プレス法等の温間加工も製法として採用できる。このホットプレス法において、M元素の添加的作用により、温度・時間条件の結晶成長に対する敏感性が緩和されるため、本磁石は製造しやすいとの利点がある。また極めて着磁特性に優れた磁石であるという特徴がある。

さらに、特筆すべき点として、希土類元素Rの含有量が10%未満においても、希土類元素Rの含有量10%以上の場合と遜色ない磁石特性が得られる。よって、本発明により、低コストでありかつ保磁力およびエネルギー積の高い磁石が提供されたこととなり、当該分野における本発明の意義は大きい。

【図面の簡単な説明】

第1図は希土類元素含有量およびNbが磁石特性に及ぼす影響を説明するグラフである。

【第1図】



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願昭61-109971
(32)優先日 昭61(1986)5月14日
(33)優先権主張国 日本(JP)
(31)優先権主張番号 特願昭61-109972
(32)優先日 昭61(1986)5月14日
(33)優先権主張国 日本(JP)
(31)優先権主張番号 特願昭61-111087
(32)優先日 昭61(1986)5月15日
(33)優先権主張国 日本(JP)

(31)優先権主張番号 特願昭62-23509
(32)優先日 昭62(1987)2月5日
(33)優先権主張国 日本(JP)

審判番号 平7-24798
(72)発明者 米山 哲人
東京都中央区日本橋1丁目13番1号 テ
ィーディーケイ株式会社内

(56)参考文献 特開 昭60-9852(JP, A)
特開 昭60-189901(JP, A)
特開 昭61-174364(JP, A)
特開 昭60-254708(JP, A)